

51

Int. Cl.:

C 10 g

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.:

23 b, 1/05

Behördenregister

10

11

# Offenlegungsschrift 1 645 689

21

Aktenzeichen: P 16 45 689.6 (A 58477)

22

Anmeldetag: 19. März 1968

43

Offenlegungstag: 1. Juli 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Behandlung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffdestillates

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Air Products and Chemicals, Inc., Philadelphia, Pa. (V. St. A.)

Vertreter:

Schalk, W., Dr.; Wirth, P., Dipl.-Ing.;  
Dannenberg, G. E. M., Dipl.-Ing.; Schmied-Kowarzik, V., Dr.;  
Weinhold, P., Dr.; Patentanwälte, 6000 Frankfurt

72

Als Erfinder benannt:

Craig, Robert George, Wilmington, Del.;  
Friedman, Lee, Bala Cynwyd, Pa.; (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 11. 8. 1969

DT 1 645 689

6.71 109 827/1117

11/80

DR. W. SCHALK · DIPL.-ING. PETER WIRTH  
DIPL.-ING. G. E. M. DANNENBERG · DR. V. SCHMIED-KOWARZIK

6 FRANKFURT AM MAIN  
DR. ESCHENHEIMER STR. 39

SK/SK  
BA 13792

Air Products and Chemicals, Inc.  
Widener Building  
1339 Chestnut Street  
Philadelphia, Pa. / U S A

Verfahren zur Behandlung eines ungesättigten Kohlen-  
wasserstoffdestillates

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die katalytische Hydrierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit hoher Neigung zum Polymerisieren, insbesondere auf die gleichzeitige teilweise und gesamte Hydrierung getrennter, ungesättigter Kohlenwasserstofffraktionen für Motorbenzin und die Herstellung von Aromaten.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit Siedepunkten zwischen etwa 24-400°C. bei atmosphärischem Druck, die aus verschiedenen Umwandlungsverfahren einschließlich der katalytischen und/oder thermischen Krackung von Erdöl, der zersetzenden Destillation von Holz oder Kohle, der Destillation von Schieferöl usw. stammen, enthalten oft schwefelhaltige, stickstoffhaltige und sauerstoffhaltige Verbindungen, die sie ohne weitere Bearbeitung für die meisten Verwendungszwecke ungeeignet machen. Neben den oben genannten Verunreinigungen enthalten diese Kohlenwasserstoffe auch merkliche Mengen an Styrol und anderen Mono- und Diolefinen, wobei letztere Verbindungen, wie Isopren, umfassen. Solche ungesättigten Kohlenwasserstoffe sind z.B. Pyrolyse-

109827/1117

BAD ORIGINAL

Kohlenwasserstoffe, d.h. normalerweise flüssige Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 25-260°C., die als Nebenprodukt bei der Herstellung von Äthylen während der Pyrolyse gasförmiger und/oder flüssiger Kohlenwasserstoffe bei hoher Temperatur erhalten werden.

Es ist vorgeschlagen worden, Mono- und/oder Diolefine ohne gleichzeitige Hydrierung der in diesen ungesättigten Kohlenwasserstoffen anwesenden aromatischen Verbindungen selektiv zu hydrieren, die Versuche waren jedoch z.B. aufgrund verhältnismäßig niedriger Umwandlungsgeschwindigkeiten, übermäßiger Koksbildung und Katalysatordeaktivierung unbefriedigend. Besonders mühsam ist die Anwesenheit der Diolefine, die beim Erhitzen auf erhöhte Temperaturen um 260-375°C. - bei denen schwefel- und stickstoffhaltige Verbindungen wirksam zu Produkten hydriert werden, die nach bekannten Verfahren leicht entfernbar sind - gumartige Polymerisations- und Mischpolymerisationsprodukte bilden.

Bei üblichen Verfahren zur Hydrierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe zur Herstellung von Motorbenzin und Aromaten muß zwischen den Stufen abkühlt, kondensiert, fraktioniert und erneut erhitzt werden, wobei nur der Beschickungsanteil für die Aromatenextraktion in der letzten Stufe behandelt wird. Diese Zwischenstufenbehandlung ist kostspielig, da ähnliche Verfahren am Ausgang der endgültigen Reaktionsstufen praktisch wiederholt werden müssen.

BAD ORIGINAL

109827/1117

Erfindungsgemäß werden diese Schwierigkeiten wirksam und wirtschaftlich durch die gleichzeitige teilweise und vollständige Hydrierung ausgewählter und bestimmter Fraktionen der ungesättigten Kohlenwasserstoffbeschickung überwunden. Insbesondere wird erfindungsgemäß das zu behandelnde rohe, ungesättigte Destillat zu Fraktionen mit einem im fertigen Produkt gewünschten Siedebereich fraktioniert. Die ohne einen Gehalt an Mono- und Diolefinen herzustellende Fraktion wird dann in üblicher Weise in einem System mit zwei Reaktionszonen behandelt. Die nur teilweise zu hydrierenden Fraktionen werden am Ausgang der zweiten Reaktionszone in das System eingeführt, und die vereinigten Fraktionen werden dann in einer dritten Reaktionszone bei den für die teilweise Hydrierung erforderlichen, relativ milden Bedingungen behandelt, wobei die vollständig hydrierte Fraktion aus dem zweiten Reaktor zur Dämpfung des Temperaturanstieges im dritten Reaktor dient. Die Produkte mit den gewünschten Siedebereichen werden dann durch Fraktionierung getrennt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die beiliegende Zeichnung weiter veranschaulicht, die eine schematische Darstellung einer besonderen Ausführungsform wiedergibt. Der Einfachheit und Klarheit halber wurden darin verschiedene Heizvorrichtungen, Kühler, Kompressoren, Ventile, Regelvorrichtungen, Instrumente usw. weggelassen. Bei der Erklärung der Zeichnung wird angenommen, daß die Kohlenwasserstoff-Grundbeschickung ein Kohlenwasserstoffdestillat mit dem vollen Siedebereich mit einem anfäng-

lichen Siedepunkt von etwa 27°C und einem Endsiedepunkt von etwa 260°C ist, das jeweils etwa 1000 Teile pro Mill. kombinierten Schwefel und Stickstoff enthält.

In der Zeichnung wird die Kohlenwasserstoffgrundbeschickung zuerst durch Leitung 1 in den Verfahrensgang eingeführt, und in der Fraktionierungsvorrichtung 2 in eine leichte, ungesättigte Benzinfraktion mit einem Endsiedepunkt von etwa 70°C getrennt, die aus Leitung 3 austritt; eine ungesättigte Aromatenfraktion mit einem Siedebereich zwischen etwa 70 bis 145°C tritt aus Leitung 4 aus; und eine abgetrennte, schwere, ungesättigte Benzinfraktion mit einem anfänglichen Siedepunkt von etwa 145°C wird durch Leitung 5 abgeführt. Die Fraktion in Leitung 4 wird dann durch den Wärmeaustauscher 6 und die Leitungen 7 und 8 in die erste Reaktionszone 9 eingeführt, nachdem sie in Leitung 8 mit einem wasserstoffreichen Gasstrom aus Leitung 31 und einem Gasöldestillat mit einem Siedebereich zwischen 230 bis 375°C (im folgenden als Waschöl bezeichnet) aus Leitung 51 vereinigt worden war.

Die Wasserstoffreinheit im wasserstoffreichen Gasstrom ist nicht entscheidend und kann zwischen 30 und 100 % betragen, vorzugsweise enthält der wasserstoffreiche Gasstrom jedoch zwischen 50 und 100 % Wasserstoff. Die Zugabegeschwindigkeit dieses wasserstoffreichen Gasstromes kann zwischen 40 - 270 Standard-m<sup>3</sup> (1 Atm. bei 0°C) pro 159 l oder mehr betragen, wobei eine Zugabegeschwindigkeit zwischen 80 - 190 Standard-m<sup>3</sup> pro 159 l bevorzugt wird. Das Mischen des Waschöls mit dem zur ersten Reaktionszone geführten Material hilft, die Bildung von Polymerisationsprodukten oder die Zersetzung des Katalysators zu verhindern und regelt auch den Temperaturanstieg

109827/1117

BAD ORIGINAL

über dem Katalysator in der Reaktionszone. Dieses Mischen des Waschöles mit der ungesättigten Aromatenfraktion sollte möglichst nahe am Berührungspunkt zwischen der Mischung und dem Katalysator erfolgen, um ein gutes Mischen zu erreichen und gleichzeitig so wenig Zeit wie möglich für die Beschleunigung einer thermischen Polymerisation zu geben. Die Temperatur der gesamten Beschickung zur ersten Reaktionszone sollte etwa  $230^{\circ}\text{C}$  betragen. Die Arbeitsbedingungen für die Reaktionszone selbst umfassen eine Temperatur zwischen  $230 - 290^{\circ}\text{C}$  und einen Druck zwischen etwa 14 - 85 atü.

Der teilweise hydrierte Ausfluß aus der ersten Reaktionszone 9 geht bei einer Temperatur von etwa  $260 - 290^{\circ}\text{C}$  durch Leitung 10 und passiert nach Mischen mit weiterem Waschöl aus Leitung 52 die Leitung 11 zur zweiten Reaktionszone 12, die er bei einer Temperatur von etwa  $315^{\circ}\text{C}$  betritt. In der zweiten Reaktionszone 12 wird eine Temperatur zwischen etwa  $315 - 375^{\circ}\text{C}$  aufrechterhalten, um die Sättigung der monoolefinischen Kohlenwasserstoffe zu beenden und stickstoffhaltige und schwefelhaltige Verbindungen in Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Kohlenwasserstoffe umzuwandeln.

Das gesamte flüssige Produkt aus der zweiten Reaktionszone läuft bei einer Temperatur von etwa 340-375°C. durch Leitung 13 und wird mit den Kohlenwasserstofffraktionen aus Leitung 3 und 5 vereinigt. Die vereinigten Fraktionen in Leitung 14 werden dann mit weiterem Waschöl aus Leitung 47 abgekühlt und durch Leitung 15 bei einer Temperatur von etwa 230°C. in eine dritte Reaktionszone 16 eingeführt. In dieser dritten Reaktionszone werden milde Bedingungen einschließlich Temperaturen zwischen etwa 230-290°C. aufrechterhalten, um nur eine teilweise Hydrierung der ungesättigten Materialien zu bewirken, die in der in diesen Endreaktor eingeführten Beschickung anwesend sind. Wie oben erwähnt, dient der vollständig hydrierte Ausfluß aus der zweiten Reaktionszone zusammen mit dem zugefügten Waschöl zur Dämpfung eines Temperaturanstieges in dieser dritten Reaktionszone.

Der Ausfluß aus der dritten Reaktionszone wird über die Leitungen 17 und 19 durch einen oder mehrere Wärmeaustauscher 18 und 20 geführt, bevor er durch Leitung 21 in den Hochdruckabscheider 22 gelangt. Der Abscheider 22 arbeitet praktisch unter identischem Druck wie die Reaktionszone 16 und regelt tatsächlich den Arbeitsdruck von 14-85, vorzugsweise 28-57, atü, der in jeder der Reaktionszonen aufrechterhalten wird. Der Arbeitsdruck im Abscheider 22 kann tatsächlich als Zeichen für die Menge an zuzufügendem Wasserstoff verwendet werden, die dem Verfahren durch Leitung 28 zugegeben werden muß. Der Abscheider 22 arbeitet im wesentlichen bei Temperaturen um 38°C. oder weniger und dient der Trennung des gesamten Produktausflusses aus der Reaktionszone 16 in eine gasförmige Phase und eine normalerweise flüssige Kohlenwasserstoffphase.

109827/1117



Die gasförmige Phase, die stark mit Wasserstoff angereichert ist, jedoch auch Ammoniak und Schwefelwasserstoff sowie leichte paraffinische Kohlenwasserstoffe, wie Methan, Äthan und Propan, enthält, die mit dem zugefügten Gas eingeführt wurden, wird aus dem Abscheider über Leitung 23 abgezogen und über Leitung 25 zum Kompressor 26 gerührt. Das komprimierte Gas wird dann in Leitung 27 entlassen und nach anschließender Reinigung und/oder Mischen mit zusätzlichem, durch Leitung 28 eingeführtem Wasserstoff durch Leitung 29, Heizvorrichtung 30 und Leitung 31 geführt, wo es dann mit der Fraktion in Leitung 7 gemischt wird. Mindestens ein Teil der gasförmigen Phase in Leitung 23 wird über Leitung 24 aus dem System abgezogen oder entlüftet, um einen unnötigen Aufbau von Ammoniak und Schwefelwasserstoff im System zu verhindern.

Der normalerweise flüssige Produktausfluß aus dem Abscheider 22 wird durch Leitung 32 entfernt und in eine übliche, endgültige Abtrennzone geleitet, die aus einer Stabilisierungsvorrichtung 33 und einer Fraktionierungsvorrichtung 36 besteht. Leichte Gase werden durch Leitung 34 aus dem Stabilisator entfernt, während die restlichen, flüssigen Kohlenwasserstoffe durch Leitung 35 zur Fraktionierungsvorrichtung 36 geführt werden. Aus der Fraktionierungsvorrichtung werden mindestens drei Fraktionen gewonnen, nämlich eine leichte Benzinfraktion über Leitung 37; eine Aromatenfraktion (normalerweise Benzol, Toluol und Xylol) über Leitung 38, die zur weiteren (nicht gezeigten) Trennung oder Gewinnung geführt werden kann; und eine schwere Benzin-



fraktion durch Leitung 39. Das Bodenmaterial in der Fraktionierungsvorrichtung wird als Waschöl zurückgeführt und erleichtert die Regelung der verschiedenen Temperaturen und Fließgeschwindigkeiten innerhalb des Verfahrens.

So wird das Waschöl aus der Fraktionierungsvorrichtung 36 durch Leitung 40 entfernt, durch die Pumpe 41 geleitet und in Leitung 42 gegeben. Dieses Waschöl wird vorzugsweise über Leitung 43 und 44 durch den Wärmeaustauscher 18 geführt, der zum Abkühlen des Ausflusses aus der dritten Reaktionszone verwendet wird. Das gesamte Waschöl oder eine Fraktion desselben kann jedoch auch durch Leitung 45 in Leitung 46 gegeben werden, um zum System zurückgeführt zu werden. Wie erwähnt, kann das Waschöl in Leitung 46 durch Leitung 47 zur Temperaturregelung in der dritten Reaktionszone und durch Leitung 48 und 50 bis 52 zur Regelung der Reaktion in der ersten und zweiten Reaktionszone geführt werden. Die Temperatur des zur ersten und zweiten Reaktionszone geführten Waschöles wird durch die Heizvorrichtung 49 geregelt.

Von Zeit zu Zeit ist es zweckmäßig, eine geringe Menge Waschöl aus dem System abzuführen. Dies kann durch Leitung 53 erfolgen. Zusätzliches Waschöl, z.B. "Ofenöl No. 2" oder irgendein anderes, geeignetes Gasöldestillat mit einem Siedebereich zwischen 230-375°, kann dem System über Leitung 54 zugeführt werden.

Für den Fachmann sind verschiedene Modifikationen der dargestellten Ausführungsform ersichtlich, die vom erfindungsgemäßen Verfahren nicht in wesentlicher Weise abweichen. So kann der

BAD ORIGINAL

109827/1117

Abscheider 22 z.B. mit zusätzlichen Abtrenn- und/oder Adsorptionsmitteln, wie z.B. Mitteln zur Wassereinführung zwecks Adsorption von Ammoniak in Leitung 23 und/oder 24, versehen sein. Die gasförmige Phase aus dem Abscheider 22 kann auch zur praktisch vollständigen Entfernung von Schwefelwasserstoff und/oder leichten paraffinischen Kohlenwasserstoffen behandelt werden. Durch Verwendung eines geeigneten Lagerbehälters für das zurückgeführte Waschöl kann auch die Geschwindigkeit des zu jeder Reaktionszone zurückgeführten Waschöles geregelt werden. Neben dem mit Wasserstoff angereicherten, dem System in Leitung 31 zugeführten Gas kann auch wasserstoffreiches Gas getrennt in die Leitungen 11 und/oder 15 eingeführt werden. Zum wirksamen Wärmeaustausch in irgendeiner Beschickungs- oder Produktleitung kann auch Wasser oder irgendein anderes Kühlmedium verwendet werden. Weiterhin kann Wasserdampf oder ein anderes, geeignetes Heizmedium im Wärmeaustauschersystem zur Erhöhung der Temperatur von Beschickungs- oder Produktströmen angewendet werden.

In manchen Fällen kann es zweckmäßig sein, die Reaktionsbeschickung an verschiedenen Abschnitten der Reaktionszonen an mehreren Punkten einzuführen, um den gewünschten Wärmeausgleich in diesen Zonen aufrechtzuerhalten. Zur Temperaturregelung in den Reaktionszonen kann es zweckmäßig sein, <sup>alternierende</sup> / Einführungspunkte für das Waschöl vorzusehen. Obgleich das erfindungsgemäße Verfahren am zweckmäßigsten in drei Reaktionszonen durchgeführt wird, könnten auch zusätzliche Reaktoren verwendet werden oder eine oder mehrere Reaktionszonen können sich innerhalb desselben Gehäuses befinden.

Die Reaktionsraumgeschwindigkeit in den Reaktionszonen liegt zwischen etwa 0,5-10,0 oder mehr LHSV, vorzugsweise zwischen 1-4 LHSV. Die Abkürzung LHSV steht für "liquid hourly space velocity" (= flüssige stündliche Raumgeschwindigkeit) und wird gemessen als Volumen des flüssigen Kohlenwasserstoffes pro Stunde pro Volumen Katalysator. Die Raumgeschwindigkeit steht in Beziehung zur Reaktionstemperatur und dem Reaktionsdruck, um das gewünschte Maß an Sättigung in jeder Reaktionszone zu erzielen. Im allgemeinen erhöht sich die Raumgeschwindigkeit mit der Erhöhung der Reaktionstemperatur.

- 10 II  
Die zurückgeführte und mit der Beschickung zu den Reaktionszonen kombinierte Waschölmenge ist vorzugsweise so, daß das Gewichtsverhältnis der vereinigten Beschickung zu jeder Zone zwischen etwa 0,5-6 Teilen Waschöl pro Teil Beschickung, vorzugsweise zwischen etwa 0,5-2 Teilen Waschöl pro Teil Beschickung, liegt.

Der in jeder der Reaktionszonen verwendete Katalysator kann die gleichen oder unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften haben. Bevorzugte Katalysatoren sind in den USA-Patentschriften 2 880 171 und 2 993 868 beschrieben. Erfindungsgemäß geeignete Katalysatorpräparate umfassen gewöhnlich metallische Komponenten aus der Gruppe VI-A und VIII des Periodischen Systems und Verbindungen derselben. Ein besonders geeigneter Hydrierungskatalysator ist Nickel auf einem geeigneten Träger, wie Kieselsäure, Tonerde, Calciumcarbonat, oder irgendeinem anderen Träger oder einer Mischung derselben mit geringer Aktivität für Crack- und Polymerisationsreaktionen. Andere geeignete metallische Komponenten umfassen Chrom, Molybdän, Wolfram, Eisen, Kobalt, Ruthenium, Platin, Palladium und Mischungen aus zwei oder mehreren dieser Komponenten mit oder ohne Nickel.

Bei Einhaltung der oben genannten Arbeitsbedingungen und Behandlungsverfahren bewirkt das erfindungsgemäße Verfahren eine wirksame gleichzeitige, teilweise und gesamte Hydrierung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffdestillates mit dem vollen Siedebereich über längere Zeiten. Die Neigung zur Bildung hoch molekularer Polymerisate und Mischpolymerisate sowie zur Bildung inhibierender Koksmengen und anderer kohlenstoffhaltiger Materialien wird so vollständig überwunden, daß der Katalysator

109827/1117

BAD ORIGINAL

in der Reaktionszone lange Zeit aktiv ist. Wie es jedoch bei praktisch allen, katalytisch durchgeführten Verfahren der Fall ist, erfolgt eine langsame, jedoch natürlich erfolgende Deaktivierung des Katalysators während des Verfahrens. Nach 3 bis 6 Monaten, wenn die Koksablagerung auf dem Katalysator ein solches Maß erreicht, daß die Katalysatorwirksamkeit zur Beschleunigung der gewünschten Reaktion unzureichend wird, kann der Katalysator leicht in situ in bekannter Weise regeneriert werden.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die vorliegende Erfindung, ohne sie zu beschränken.

#### B e i s p i e l 1

Erfindungsgemäß erfolgte die gleichzeitige Behandlung von Pyrolysebenzin ( $C_5$  bis  $205^{\circ}C.$ ), wobei die BTX-Fraktion (Benzol, Toluol, Xylol) der Rohbeschickung auf die folgenden Werte hydriert wurde:

Bromzahl	unter 1
Diengenhalt	keiner
Schwefel	weniger als 1 Teil pro Mill.
Stickstoff	weniger als 1 Teil pro Mill.

Andere Fraktionen als die BTX-Fraktion wurden dabei teilweise zu Fraktionen hydriert, die praktisch keine gumbildende Neigung aufwiesen und zum Mischen in Motorbenzin geeignet waren.

Das Katalysatorpräparat in jeder der drei Reaktionszonen bestand aus 0,2 % Nickel, 1,7 % Kobalt und 9,5 % Molybdän auf Tonerde als Träger. Dieses Katalysatorpräparat wurde hergestellt, indem man zuerst den Tonerdeträger bei einer Temperatur von etwa  $600^{\circ}C.$  calcinierte. Dann wurde Molybdän aus dem calcinierten

BAD ORIGINAL

- 12 -

Träger aus einer Lösung abgeschieden, die durch Lösen von Ammoniumparamolybdat in ammoniakhaltiger Wasserlösung hergestellt worden war. Nach dem Trocknen wurde das Material etwa 10 Stunden bei 480°C. calciniert. Kobalt und Nickel wurden aus einer Wasserlösung der Metallnitrate auf dem Molybdän-Tonerde-Material abgeschieden. Nach dem Trocknen wurde das Material erneut etwa 10 Stunden bei einer Temperatur von etwa 480°C. calciniert.

Das Rohbeschickungsmaterial wurde anfänglich in eine leichte, ungesättigte Benzinfraktion mit einem Endsiedepunkt von etwa 70°C., eine Fraktion ungesättigter Aromaten mit einem Siedebereich zwischen etwa 70-145°C. und eine schwere, ungesättigte Benzinfraktion mit einem anfänglichen Siedepunkt von etwa 145°C. fraktioniert. Der Einfachheit halben werden diese Fraktionen im folgenden als C<sub>5</sub>-Fraktion, BTX-Fraktion und C<sub>9+</sub>-Fraktion bezeichnet.

Die BTX-Fraktion wurde mit vorher zurückgeführtem Waschöl in einem Gewichtsverhältnis der kombinierten Beschickung von Waschöl zu Beschickung von etwa 2:1 und etwa 40 Standard-m<sup>3</sup><sup>4-></sup>/pro 159 l (wasserstoffreichem Gas) gemischt. Diese Mischung betrat die erste Reaktionszone bei einer Einlaßtemperatur von etwa 230°C. Der Reaktorausfluß aus der ersten Reaktionszone mit einer Temperatur zwischen 260-290°C. wurde dann mit weiterem Waschöl in einem Gewichtsverhältnis der vereinigten Beschickung von Waschöl und Beschickung von etwa 1,2:1 gemischt. Diese Mischung wurde dann

BAD ORIGINAL

109827/1117



bei einer Einlaßtemperatur von  $315^{\circ}\text{C}$ . in die zweite Reaktionszone eingeführt. Die  $\text{C}_5$ - und  $\text{C}_{9+}$ -Fraktionen wurden mit dem Ausfluß aus der zweiten Reaktionszone gemischt, mit weiterem, zurückgeführten Waschöl in einer Menge kombiniert, das sich ein Gewichtsverhältnis der vereinigten Beschickung aus Waschöl und Beschickung von etwa 1,2:1 ergab, und bei etwa  $230^{\circ}\text{C}$ . in eine dritte Reaktionszone eingeführt. Der Druck in jeder Reaktionszone wurde auf etwa 57 atü gehalten, die Raumgeschwindigkeit für jedem Reaktor betrug 2 LHSV ("liquid hourly space velocity", flüssige stündliche Raumgeschwindigkeit), bezogen auf das vereinigte Material aus Beschickung und Waschöl. Das aus der dritten Reaktionszone ausfließende Produkt wurde dann auf eine Temperatur von etwa  $38^{\circ}\text{C}$ . abgekühlt und in einen Hochdruckabscheider geleitet.

Ein Teil des gasförmigen, mit Wasserstoff angereicherten Stromes aus dem Abscheider wurde entlüftet, während der restliche Teil zurückgeführt und mit weiterem Wasserstoff zur Zugabe zur flüssigen Beschickung zur ersten Reaktionszone kombiniert wurde. Der normalerweise flüssige Produktausfluß wurde nach der Trennung im Hochdruckabscheider zu einer üblichen Stabilisierungsvorrichtung geleitet und dann fraktioniert, wodurch man mindestens ein leichtes Benzinprodukt ( $\text{C}_5$ -Produkt), ein Aromatenprodukt (BTX-Fraktion) und ein schweres Benzinprodukt ( $\text{C}_{9+}$ -Produkt) erhielt. Das restliche Material wurde als Waschöl zum Mischen mit der Beschickung für jede der drei Reaktionszonen zurückgeführt.

Die für dieses Arbeiten insgesamt verwendeten Materialien (ausschließlich des zurückgeführten Waschöles) sind in der folgenden Tabelle in kg/std angegeben.

109827/1117

BAD ORIGINAL





Es ist ersichtlich, daß die BTX-Fraktion zur vollständigen Hydrierung der Olefine und Diolefine behandelt wurde, während die  $C_5$ - und  $C_{9+}$ -Fraktionen gleichzeitig erfindungsgemäß zur Hydrierung der Cyclo- und Diolefine behandelt wurden. Die Monoolefine wurden in diesen letztgenannten Fraktionen belassen, da sie nicht merklich zur Bildung von Gums in Benzin beitragen und eine wünschenswerte Octanzahl haben.

### Beispiel 2

Die in diesem Beispiel verwendete Beschickung hatte die folgende Zusammensetzung:

	<u>Gew.-%</u>	
gesättigte $C_5$ Materialien	2,2	
$C_5$ Olefin	2,0	
$C_5$ Diolefin	4,3	
Isopren	3,2	
Cyclopentadien	<u>6,5</u>	
	18,2	18,2
gesättigte $C_6$ Materialien	0,9	
Benzol	30,0	
Methylcyclopentan	1,1	
gesättigte $C_7$ Materialien	2,2	
Toluol	23,0	
Xylol	15,0	
Äthylbenzol	4,0	
gesättigte $C_9$ Materialien	2,2	
$C_9$ Aromaten	1,1	
$C_{10}$ Aromaten	2,2	
$C_{11}$ Aromaten	<u>0,1</u>	
$C_{6+}$ insgesamt	81,8	<u>81,8</u>
		100,0

BAD ORIGINAL

Diese Beschickung wurde im wesentlichen gemäß Beispiel 1 behandelt, wobei jedoch in der Endprodukt-Fraktionierungsstufe nur zwei Produkte ( $C_5$  Produkt und ein aromatischer Strom) gewonnen wurden. Selbstverständlich kann der als Produkt erhaltene Aromatenstrom einer weiteren, anschließenden Behandlung zur Abtrennung der BTX-Materialien und  $C_{9+}$  Materialien unterworfen werden.

Die gesamte Materialzugabe (ausschließlich des zurückgeführten Waschöles) für diesen Vorgang ist in der folgenden Tabelle gezeigt. Die Mengen sind in kg/std angegeben.

109827/1117

END ORIGINAL

1645689

Rohbeschick	zusätzl. Gas	entlüft. Gas ent- sprechend Leit. 24	entlüft. Gase	Stab. Abgas	C <sub>5</sub> Produkt	Aromaten
H <sub>2</sub>	145	9,5	21	2,3		
C <sub>1</sub>	626	501	47	77		
ges. C <sub>5</sub>	732		8,2	23	1133	49
C <sub>5</sub> =	353		3,2	9,1	2109	95
C <sub>5</sub> ==	2150			-	1,8	
ges. C <sub>6</sub> +	1175		6,4	3,6	15	1146
B	6650		4,5	2,7	14	6629
T	5098					5098
X	3657					4222
Styrol	554					
C <sub>9</sub> + Aromaten	1705					1705
	22074	775	510,5	117,7	3272,8	17944

18

09827/1117

1.- Verfahren zur Behandlung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffdestillates, dadurch gekennzeichnet, daß man das Destillat zuerst zur Schaffung einer leichten Fraktion mit einem Endsiedepunkt von etwa  $70^{\circ}\text{C}$ ., einer ungesättigten Fraktion mit einem Siedebereich von etwa  $70-145^{\circ}\text{C}$ . und einer schweren Fraktion mit einem anfänglichen Siedepunkt über etwa  $145^{\circ}\text{C}$ . fraktioniert, die ungesättigte Fraktion mit Wasserstoff in einer ersten Reaktionszone bei einer Temperatur von etwa  $230-290^{\circ}\text{C}$ . umsetzt, den Ausfluß aus der ersten Fraktionszone in einer zweiten Reaktionszone bei einer Temperatur von etwa  $315-375^{\circ}\text{C}$ . umsetzt, den Reaktionsausfluß aus der zweiten Reaktionszone mit der leichten Fraktion und der schweren Fraktion vereinigt, die erhaltene vereinigte Mischung in einer dritten Reaktionszone bei einer Temperatur von etwa  $230-290^{\circ}\text{C}$ . umsetzt und den Ausfluß aus der dritten Reaktionszone in ein gasförmiges und ein flüssiges Produkt trennt, wobei man weiterhin ein Waschöl mit einem Siedebereich von etwa  $230-375^{\circ}\text{C}$ . mit den mindestens zu einer der Reaktionszonen zugefügten Material mischt, jede der Reaktionszonen ein Katalysatorpräparat aus mindestens einer metallischen Komponente eines Metalls der Gruppen VI-A oder VIII des Periodischen Systems der Elemente aufweist und die Reaktionsrauschgeschwindigkeit in jeder Reaktionszone im Bereich von etwa 0,5-10,0 Vol. flüssigem Kohlenwasserstoff pro std pro Vol. Katalysator beträgt.

2.- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Waschöl mit der mindestens zu einer der Reaktionszonen zugefügten Beschickung in einer solchen Menge gemischt wird, daß das Gewichtsverhältnis von Waschöl zu Beschickung in der vereinigten Beschickung etwa 0,5:1 bis etwa 6:1, vorzugsweise 0,5:1 bis 2:1, beträgt.

3.- Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysatorpräparat aus Molybdän und mindestens einer metallischen Komponente aus der Eisengruppe des Periodischen Systems besteht.

4.- Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsraumgeschwindigkeit in jeder der Reaktionszonen zwischen etwa 1 und 4 Vol. flüssigem Kohlenwasserstoff pro std pro Vol. Katalysator liegt.

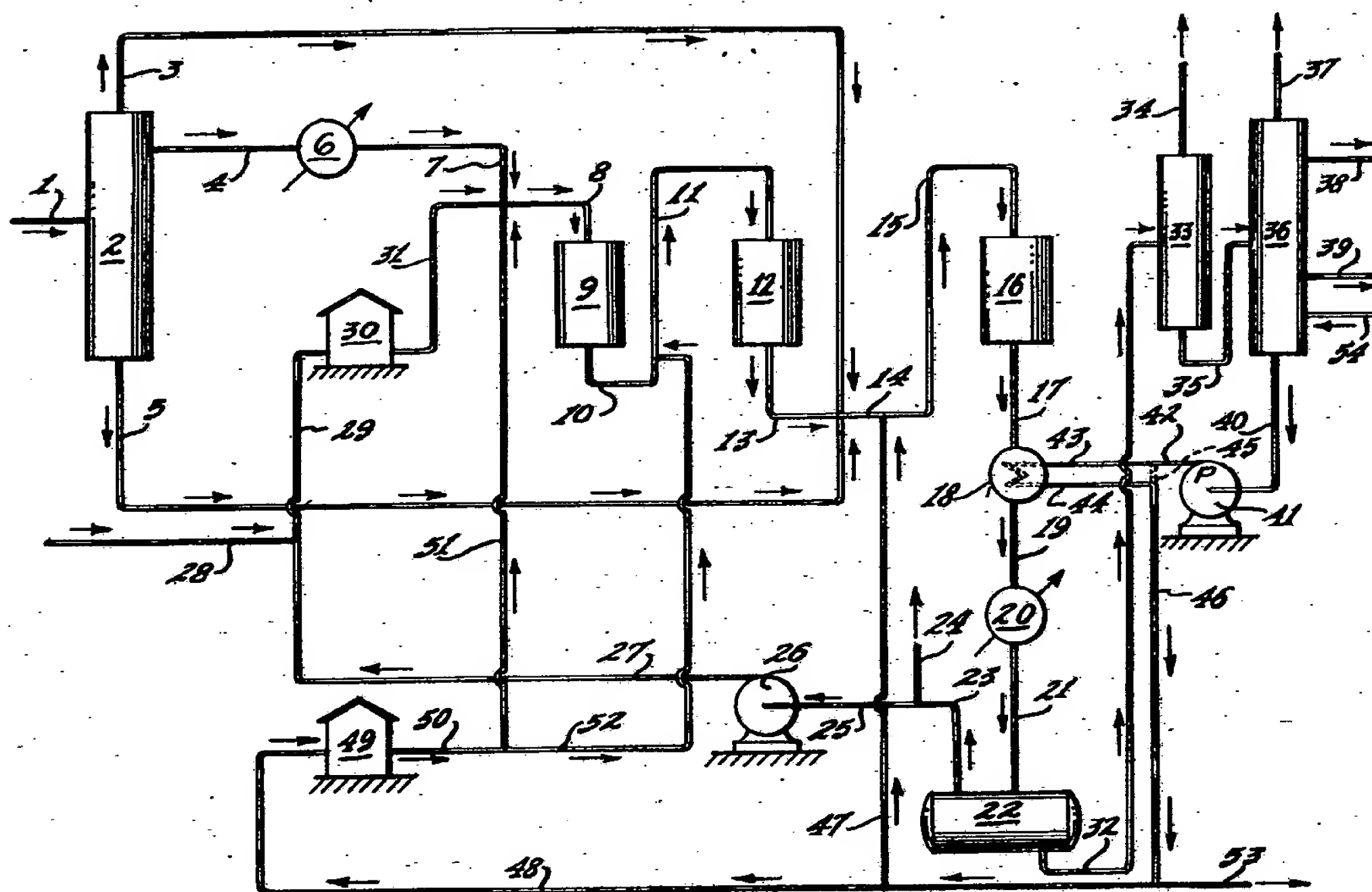
5.- Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck in jeder der Reaktionszonen zwischen etwa 14-85 atü liegt.

Der Patentanwalt:

91

23 b 1-05 AT: 19.03.1968 OT: 01.07.1971

1645689



109827/1117